

DE4238215

Publication Title:

New bis-sorbityl:amino poly:ol(s) - useful in prodn of polymers, e.g., polyurethane foams or casting resins

Abstract:

Abstract of DE4238215

Bis-sorbitylamino polyols (I), prepd. by subjecting epoxide cpds. to a ring-opening reaction with a bis-sorbitylamine of formula ZNHZ (where each Z is a sorbityl residue), are new. The cpds. are prepd. from epoxide cpds. of formulae (II), (III) or (IV). The molar ratio of epoxide cpd. is bis-sorbitylamine is 1:0.5-1.5 (based on the epoxide content). The reaction is carried out at 80-150 deg.C. R2 = 1-22C alkyl; R3 = H or 1-22C alkyl; R4CO = unsatd. 16-22C acyl; R5 = 1-4C alkyl; R6CO, R7CO, R8CO = unsatd. 16-24C alkyl. USE - (I) are useful in prodn. of polymers, e.g., polyurethane foams or casting resins. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 38 215 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 38 215.7
㉑ Anmeldetag: 12. 11. 92
㉒ Offenlegungstag: 19. 5. 94

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 07 C 215/12
C 08 G 18/38
// (C 08 G 18/38,
101:00)

DE 42 38 215 A 1

㉗ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉘ Erfinder:
Daute, Peter, Dr., 4300 Essen, DE; Behler, Ansgar,
Dr., 4250 Bottrop, DE; Biermann, Manfred, Dr., 4330
Mülheim, DE; Fabry, Bernd, Dr., 4052
Korschenbroich, DE; Hensen, Hermann, Dr., 5657
Haan, DE; Hill, Karlheinz, Dr., 4006 Erkrath, DE;
Wegener, Ingo, 4000 Düsseldorf, DE; Weuthen,
Manfred, Dr., 5650 Solingen, DE

⑤4 Bis-Sorbitylaminopolyole

⑤7 Neuartige Aminopolyole lassen sich herstellen, indem man
Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin der Formel (I),
Z-NH-Z
in der Z für einen Sorbitylrest steht, einer Ringöffnung
unterwirft. Die Produkte eignen sich zur Herstellung von
Polymeren, insbesondere Polyurethan-Schäumen.

DE 42 38 215 A 1

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neuartige Bis-Sorbitylaminopolyole, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin einer Ringöffnung unterwirft sowie die Verwendung dieser Produkte zur Herstellung von Polymeren.

Stand der Technik

Polyole, also Verbindungen, die mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisen, stellen wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polymeren, beispielsweise Polyurethanschäumen oder Gießharzen dar.

Zu ihrer Synthese kann man beispielsweise von Olefinen, ungesättigten Triglyceriden oder Fettsäureniedrigalkylestern ausgehen, die zunächst epoxidiert und dann einer Ringöffnung mit geeigneten Nucleophilen unterworfen werden. Eine Übersicht hierzu findet sich beispielsweise in Fat. Sci. Technol. 89, 147 (1987). Polyole dieser Art lassen sich problemlos mit Isocyanaten zu Polyurethanen umsetzen, die beispielsweise als Bauschäume Anwendung finden.

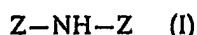
Für spezielle Polyurethan-Anwendungen kann es von Vorteil sein, aminische Polyolkomponenten einzusetzen. Zur Bereitstellung solcher Stoffe geht man üblicherweise wiederum von Epoxiden aus und setzt als Nucleophile zur Öffnung der Oxiranringe Ammoniak oder primäre bzw. sekundäre Amine ein.

Zur Herstellung hochvernetzter Polyurethanschäume besteht weiterhin ein Bedürfnis nach Polyolkomponenten mit einer möglichst großen Anzahl von Hydroxylgruppen. Für diesen Zweck werden zur Ringöffnung der Epoxide Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Sorbit oder Trimethylolpropan eingesetzt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, neue Stoffe für die Herstellung von Polymeren bereitzustellen, mit deren Hilfe gleichzeitig sowohl das Bedürfnis nach aminischen Polyhydroxyverbindungen, als auch nach Polyolen mit einer Vielzahl von Hydroxylgruppen befriedigt werden kann.

Beschreibung der Erfindung

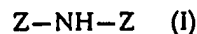
Gegenstand der Erfindung sind Bis-Sorbitylaminopolyole, die man dadurch erhält, daß man Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin der Formel (I),



in der Z für einen Sorbitylrest steht, einer Ringöffnung unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bloßes Erhitzen ausreicht, um Epoxide und Bis-Sorbitylamin rasch und vollständig zu Bis-Sorbitylaminopolyolen umzusetzen, die sich ihrerseits problemlos mit Isocyanaten zu Aminopolyurethanen umsetzen lassen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bis-Sorbitylaminopolyolen, bei dem man Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin der Formel (I),



in der Z für einen Sorbitylrest steht, einer Ringöffnung unterwirft.

Als Epoxidverbindungen kommen beispielsweise Anlagerungsprodukte von Sauerstoffan terminalen (α -) oder innenständigen (i -) Olefinen in Betracht, die der Formel (II) folgen,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^3 für Wasserstoff oder R^2 steht.

Typische Beispiele sind Epoxide von 1-Octen, 2-Octen, 1-Decen, 2-Decen, 3-Decen, 4-Decen, 1-Dodecen, 2-Dodecen, 3-Dodecen, 4-Dodecen, 5-Dodecen, 6-Dodecen, 1-Tetradecen, 2-Tetradecen, 3-Tetradecen, 4-Tetradecen, 5-Tetradecen, 6-Tetradecen, 7-Tetradecen, 1-Octaden, 2-Octaden, 3-Octaden, 4-Octaden, 5-Octaden, 6-Octaden, 7-Octaden und 8-Octaden sowie deren technischen Mischungen. Vorzugsweise werden α - bzw. i -Olefine eingesetzt, die in Summe 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

Als weitere Einsatzstoffe kommen Epoxide einfach oder mehrfach ungesättigter Fettsäureniedrigalkylester der Formel (III) in Betracht,

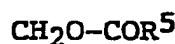


in der R^4CO für einen ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind epoxidierte Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester von Palmoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Gadoleinsäure und Erucasäure sowie deren technischen Mischungen. Die eingesetzten Epoxide können vollständig epoxidiert vorliegen, sie können jedoch auch noch Doppelbindungen enthalten; vorzugsweise liegt der Epoxidierungsgrad — bezogen auf die zur Verfügung

stehenden Doppelbindungen — bei 50 bis 100 und insbesondere 70 bis 95%. Da zur Herstellung der epoxidierten Fettsäureester üblicherweise technische Schnitte ungesättigter Fettsäureniedrigalkylester herangezogen werden, die noch gesättigte Anteile enthalten, können die Einsatzepoxide folglich ebenfalls geringe Anteile gesättigter Fettsäureniedrigalkylester aufweisen. Das bevorzugte Einsatzmaterial ist Ölsäuremethylesterepoxid mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 4,5 bis 5,1 Gew.-%.

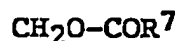
Als weitere Einsatzstoffe kommen schließlich Epoxide ungesättigter Fettsäureglycerinester der Formel (IV) in Betracht,



|



|



in der R^5CO , R^6CO und R^7CO unabhängig voneinander für ungesättigte Acylreste mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen.

Typische Beispiele sind Epoxide von ungesättigten Triglyceriden pflanzlicher oder tierischer Herkunft, wie etwa Sojaöl, Rüböl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Rindertalg oder Fischöl. Auch diese Einsatzstoffe können gesättigte Anteile enthalten; üblicherweise werden jedoch Epoxide solcher Fettsäureglycerinester eingesetzt, die eine Iodzahl im Bereich von 50 bis 150, vorzugsweise 85 bis 115 aufweisen. Wie schon zuvor geschildert, kommen als Einsatzstoffe sowohl vollständig, wie auch partiell epoxidierte Ester in Betracht. Bevorzugter Einsatzstoff ist epoxidiertes Sojaöl mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 4,5 bis 6,5 Gew.-%.

Als Nucleophil für die Ringöffnung der genannten Einsatzepoxide dient Bis-Sorbitylamin, das man nach bekannten Verfahren durch reduktive Aminierung von Glucose mit Ammoniak erhalten kann.

Üblicherweise können die Epoxide und das Bis-Sorbitylamin im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 0,9 bis 1 : 1,1 — bezogen auf den Epoxidgehalt — eingesetzt werden.

Im Hinblick auf eine möglichst kurze Reaktionszeit empfiehlt es sich, die Ringöffnungsreaktion bei Temperaturen von 80 bis 150, vorzugsweise 110 bis 130°C durchzuführen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Bis-Sorbitylaminopolyole eignen sich als Rohstoffe zur Herstellung von Polymeren. Sie können beispielsweise in Alkydharze sowohl über die Hydroxylfunktionen als auch über noch im Molekül befindliche Epoxidgruppen einkondensiert werden und stellen aminische, multifunktionelle Polykondensationsbausteine dar, wie sie insbesondere für die Entwicklung von Polyurethanschäumen von Wichtigkeit sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Bis-Sorbitylaminopolyole zur Herstellung von Polymeren, in denen sie zu 1 bis 90, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% — bezogen auf die Polymeren — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Ringöffnung von 1-Hexadecenepoxid mit Bis-Sorbitylamin. In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Mischung von 80 g (0,33 mol) 1-Hexadecenepoxid und 346 g (1 mol) Bis-Sorbitylamin vorgelegt und auf 130°C erhitzt. Innerhalb von 30 min wurden weitere 160 g (0,66 mol) 1-Hexadecenepoxid zugegeben, wobei die Temperatur auf 135 bis 140°C anstieg. Nach Beendigung der Epoxidzugabe wurde der Reaktionsansatz weitere 30 min bei 130°C gerührt. Das Bis-Sorbitylaminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Beispiel 2

Ringöffnung von 8-Hexadecenepoxid mit Bis-Sorbitylamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 240 g (1 mol) 8-Hexadecenepoxid und 346 g (1 mol) Bis-sorbitylamin wiederholt. Das Bis-Sorbitylaminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

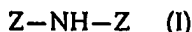
Ringöffnung von Ölsäuremethylesterepoxid mit Bis-Sorbitylamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 312 g (1 mol) Ölsäuremethylesterepoxid (Edenor® MeTiO₅-Epoxid, Epoxidsauerstoffgehalt 5,1 Gew.-%, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und 346 g (1 mol) Bis-Sorbitylamin wiederholt. Das Bis-Sorbitylaminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

Beispiel 4

Ringöffnung von Sojaölepoxid mit Bis-Sorbitylamin. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von insgesamt 929 g (1 mol) Sojaölepoxid (Edenor® D81, Epoxidsauerstoffgehalt 6,5 Gew.-%, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und 346 g (1 mol) Bis-Sorbitylamin wiederholt. Das Bis-Sorbitylaminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

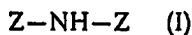
Patentansprüche

1. Bis-Sorbitylaminopolyole, dadurch erhältlich, daß man Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin der Formel (I),



in der Z für einen Sorbitylrest steht, einer Ringöffnung unterwirft.

2. Verfahren zur Herstellung von Bis-Sorbitylaminopolyolen, bei dem man Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin der Formel (I),



in der Z für einen Sorbitylrest steht, einer Ringöffnung unterwirft.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von Olefinen der Formel (II) einsetzt,



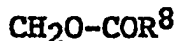
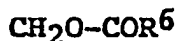
in der R² für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und R³ für Wasserstoff oder R² steht.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von ungesättigten Fettsäureniedrigalkylestern der Formel (III) einsetzt,



in der R⁴CO für einen ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von ungesättigten Fettsäureglycerinestern der Formel (IV) einsetzt,



in der R⁶CO, R⁷CO und R⁸CO unabhängig voneinander für ungesättigte Acylreste mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Epoxide und das Bis-Sorbitylamin im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 — bezogen auf den Epoxidgehalt — einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ringöffnung bei Temperaturen von 80 bis 150°C durchführt.

8. Verwendung von Bis-Sorbitylaminopolyolen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymeren.